UEBER
OXYDATION DES MANNITS
MIT
ÜBERMANGANSAUREM KALIUM
IN
ALKALISCHER UND SAURER LÖSUNG
UND ÜBER
TROCKENE DESTILLATION
VON
ESSIGSAUREM SILBER.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTAET DER UNIVERSITAET WUERZBURG,

EINGEREICHT VON

FRIEDRICH IWIG

AUS LANDAU

ASSISTENT DER K. KREISREALSCHULE ZU WÜRZBURG.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITAETS-BUCHDRUCKEREI.

1884.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Laboratorium des kgl. Realgymnasiums hier ausgeführt und spreche ich hiemit Herrn Professor Dr. HECHT für seine freundliche Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Ueber die Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung.

In den Comptes rendus vom Jahre 1880, 91, 728 (Auszug in den Berliner Berichten XIII 2425) findet sich eine aus dem *Würtz*'schen Laboratorium hervorgegangene Abhandlung von *J. A. Pabst*: „Sur l'oxydation de la mannite, als deren hauptsächlichster Inhalt die überraschende Mitteilung erscheint, dass bei der Oxydation von Mannit mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung eine dreibasische Säure $C_6H_8O_9$, vom Verfasser Dioxyisocitronensäure genannt, gebildet werde.

Pabst schliesst daraus, dass der Mannit fernerhin nicht mehr als Derivat des normalen Hexans betrachtet werden dürfe, sondern sich wahrscheinlich vom Aethylisobutyl ableite, dass ihm sonach die Formel

$$CH_2OH—CHOH—CHOH—C(CH_2OH)_2OH$$

zukomme, während die Constitution der neuen Säure durch die analoge Formel

$$COOH—CHOH—CHOH—C(COOH)_2OH$$

auszudrücken sei.

Da die Resultate der *Pabst*'schen Arbeit im Widerspruch zu der gegenwärtig allgemein verbreiteten Ansicht über die Constitution des Mannits, insbesondere auch unvereinbar sind mit früheren Untersuchungen von Prof. Dr. *Hecht* über das β-Hexyljodür und seine Derivate, so habe ich auf Vorschlag von Prof. *Hecht* die Versuche von *Pabst* wiederholt. Die Ergebnisse der Arbeit bestätigten völlig die gehegten Zweifel an der Richtigkeit von *Pabst's* Entdeckung.

Genau nach *Pabst's* Vorschrift wurden 40 gr Mannit und 100 gr saures kohlensaures Natrium in 1 Liter Wasser gelöst und in diese Flüssigkeit langsam unter Abkühlung eine Lösung von 120 gr übermangansaurem Kalium in 3 Liter Wasser gegossen. Die Reaktion trat augenblicklich ein, indessen war wegen der beträchtlichen Verdünnung die Temperaturerhöhung nur gering, so dass es nur nötig war, das Gefäss von aussen mit kaltem Wasser abzukühlen.

Die vom gebildeten Mangansuperoxyd abfiltrirte Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Kalk gefällt. Während aber *Pabst* berichtet: j'ajoute quelques centimètres cubes d'acétate de chaux, je précipite ainsi une petite quantité d'acide oxalique et tartrique, qui s'est formée. Je siphonne le liquide et je le précipite complètement par l'acétate de chaux en excès. I'obtiens ainsi de 15 g à 25 g d'un sel blanc insoluble dans l'eau, la potasse caustique et l'acide acétique, welch letztere Fällung aus dem Calciumsalz der neuen dreibasischen Säure bestehen soll, führte ich eine fractionirte Fällung aus, um zu sehen, ob nicht vielleicht der zweite Niederschlag ebensowohl aus oxalsaurem und weinsaurem Kalk bestehen möge wie der erste, durch einige Kubikcentimeter der Lösung von essigsaurem Kalk hervorgebrachte.

Zur fractionirten Fällung verwandte ich etwa $^6/_7$ der völlig wasserhellen, schwach sauer reagirenden Flüssigkeit;

$^1/_7$ wurde zu einer Controlbestimmung zurückgestellt. Als Reagenz diente eine Lösung, welche 10 gr essigsauren Kalk in 200 ccm enthielt und wurden davon stets 40 ccm mit einem Gehalt von 2 gr Kalksalz auf einmal zugesetzt. Die Trennung der Flüssigkeit von dem Niederschlag geschah immer erst am Tage nach der Fällung, als der Niederschlag sich klar abgesetzt hatte und der grösste Teil der Flüssigkeit abgehoben werden konnte. Bei der siebenten Fällung entstand auch nach 24stündigem Stehen nur noch eine schwache, nicht mehr analysirbare Trübung.

Die sämmtlichen Niederschläge wurden lufttrocken gewogen und in Proben derselben, welche bei 110° bis zu constantem Gewicht getrocknet waren, der Calciumgehalt durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt.

In folgender Tabelle steht unter g das Gewicht der einzelnen Niederschläge, unter g_1 dasjenige der analysirten Proben, unter $CaSO_4$ das erhaltene Calciumsulfat und unter Ca p. ct. der Procentgehalt an Calcium.

N.	g	g_1	$CaSO_4$	Ca p. ct.
1	1,79 g	0,3612	0,3315	27,0
2	1,71	0,2547	0,2370	27,4
3	1,78	0,3244	0,3026	27,4
4	1,82	0,6142	0,5490	26,3
5	0,70	0,6169	0,5485	26,2
6	0,99	0,2680	0,2405	26,4
C	1,30	0,4505	0,4173	27,2
	10,09 g			

Der mit C bezeichnete Niederschlag wurde durch Fällung des zur Controlbestimmung zurückgestellten Teiles der Flüssigkeit mit überschüssigem essigsaurem Kalk erhalten und gibt somit den mittleren Calciumgehalt an.

Aus den angewandten 40 gr Mannit wurden also etwa 10 gr Kalkniederschläge gewonnen, welche nach Calciumgehalt und Reaktionen sämmtlich vorwiegend aus oxalsaurem Kalk bestanden, dem etwas Kalksalz einer kohlenstoffreicheren

Säure beigemengt war. Oxalsaurer Kalk $CaC_2O_4 + H_2O$ verlangt 27,4% Calcium, womit die Zusammensetzung des zweiten und dritten Niederschlages völlig übereinstimmt; während die späteren sowie der direkt bestimmte Mittelwert 27,2 nur wenig davon abweichen.

Weinsaurer Kalk $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ enthält 15,4% Calcium; konnte demnach nur in sehr geringer Menge vorhanden sein.

Zur qualitativen Prüfung auf Oxalsäure wurden Proben der Niederschläge mit Schwefelsäure erwärmt; es trat lebhafte Entwicklung farblosen Gases ein, das nach dem Durchleiten durch Kalilauge mit der bekannten Kohlenoxydgasflamme brannte.

In den an Calcium ärmeren Niederschlägen wurde die Weinsäure nachgewiesen, indem dieselben mit kalter Kalilauge behandelt und das Filtrat zum Sieden erhitzt wurde. Der hiebei entstehende Niederschlag wurde heiss durch Glaswolle abfiltrirt und sammt dieser mit Silbernitrat und Ammoniak erwärmt. Es trat deutliche Reduktion und Abscheidung von Silber ein.

Eine andere Probe der Kalkniederschläge wurde durch Kochen mit Potaschelösung zersetzt und durch Ansäuern des Filtrates mit Essigsäure eine allerdings nur geringe Abscheidung von saurem weinsaurem Kalium erhalten.

Es entsteht also, wie schon *Pabst* angibt, bei der Oxydation des Mannits Oxalsäure und Weinsäure, von der dreibasischen Dioxyisocitronensäure, deren Kalksalz nach *Pabst's* Analysen 29,5% Kalk oder 21,1% Calcium enthalten soll, wurde keine Spur gefunden.

Eine zweite Oxydation, welche mit den nämlichen Mengen von Mannit, Kaliumpermanganat und Wasser vorgenommen wurde und sich von der ersten nur dadurch unterschied, dass statt 100 gr saures kohlensaures Natron ebensoviel Potasche zur Verwendung kam, wurde zu dem

Zwecke ausgeführt, etwa entstandene flüchtige Säuren nachzuweisen.

Zwar gibt *Pabst* an: Je n'ai pu isoler aucun corps volatil; allein nach den gemachten Erfahrungen war es nicht überflüssig, auch diese Angabe zu prüfen.

200 ccm der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Lösung wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und unter Erneuerung des verdampften Wassers so lange destillirt, bis das Destillat nur noch schwach sauer reagirte. Dasselbe wurde mit Soda neutralisirt bis nahe zur Trockne verdampft und in einem Teil desselben mit Silbernitrat, Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberchlorid Ameisensäure ganz unzweifelhaft nachgewiesen. Aus einer andern Probe auf die nämliche Weise ebenfalls aus 200 ccm der Lösung bereiteten Natriumsalzes machte ich durch abermalige Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die Ameisensäure frei und führte sie durch Digestion mit Bleioxyd in basisches Bleisalz über, welches in weissen perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirte und 79,9% Blei enthielt, während die Formel $Pb_2O(CHO_2)_2$ 79,6% Blei verlangt. Eine dritte Probe diente zur Prüfung auf Essigsäure. Die freie Säure wurde mit kohlensaurem Silber bis zu neutraler Reaktion digerirt, heiss filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft. Das ameisensaure Silber zersetzte sich allmählich unter Bildung von Silberspiegeln; von Zeit zu Zeit wurde abfiltrirt von ausgeschiedenem Silber, ausgewaschen und weiter eingedampft, bis zuletzt nichts mehr zurückblieb. Essigsäure war demnach nicht gebildet worden.

Durch vorstehende Versuche ist nun freilich noch nicht strenge bewiesen, dass die aufgefundene Ameisensäure wirklich bei der Oxydation entstanden ist, sondern es könnte vermutet werden, dass sie sich erst bei der Destillation aus einer bis jetzt noch nicht erwähnten Verbindung gebildet habe, die zuerst für Traubenzucker gehalten wurde.

Wenn auch mancherlei Umstände gegen eine solche Vermutung sprechen, so hielt ich es doch nicht für überflüssig, derartige Bedenken durch einen besondern Versuch zu beseitigen.

Eine weitere Probe von 200 ccm der Lösung wurde mit Schwefelsäure übersättigt und 25 mal mit Aether ausgeschüttelt. Die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene saure Flüssigkeit wurde mit Soda neutralisirt, zur Trockne verdampft und mit Schwefelsäure abdestillirt. Mit diesem Destillat liessen sich sämmtliche Reaktionen auf Ameisensäure mit Sicherheit ausführen, wenn diese Säure auch nicht in so grosser Menge vorhanden war, als sie durch Destillation mit Schwefelsäure erhalten wurde, was ja wohl in der geringen Neigung der Ameisensäure aus wässriger Lösung in ätherische überzugehen, seinen Grund haben wird.

Hiermit glaube ich die Entstehung von Ameisensäure bei der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung, den Angaben *Pabst's* entgegen mit Bestimmtheit nachgewiesen zu haben.

In dem Filtrat, aus welchem Oxalsäure und Weinsäure ausgefällt waren, entstand mit basisch essigsaurem Blei ein flockiger weisser Niederschlag. Nachdem sich derselbe abgesetzt hatte, wurde abfiltrirt.

In der vorläufigen Mitteilung über die Oxydation des Mannits B. B. XIV 1760 wurde ausgesprochen, dass in der eingedampften Lösung durch neutrales essigsaures Blei kein Niederschlag und durch basisch essigsaures Blei nur eine Spur eines Niederschlages entstehe. Dieser Widerspruch rührt wahrscheinlich daher, dass die durch basisch essigsaures Blei fällbare Verbindung beim Eindampfen sich zersetzt hatte.

Der Bleiniederschlag wurde in Wasser verteilt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelbleiniederschlag reagirte sauer und ich glaubte,

dass es Mannitsäure sei. Dieselbe wurde zuerst von *Gorup* bei der Oxydation von Mannit mit Platinmohr erhalten.

Das saure Filtrat wurde eingedampft, wobei es sich gelblich färbte und erstarrte dann nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum zu einer gelblichen gummiartigen Masse, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Die so erhaltene Säure zeigte dieselben Reaktionen wie die Mannitsäure. Die concentrirte Lösung derselben zersetzte kohlensaure Salze unter Aufbrausen; aus salpetersaurem Quecksilberoxydul scheidet sie einen weissen Niederschlag ab, der sich beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzte. Salpetersaures Silber wird sofort beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Silber, Fehling'sche Lösung unter Abscheidung von rotem Kupferoxydul reducirt.

Gorup hat eine Reihe von Salzen der Mannitsäure dargestellt und fand, dass sie alle mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes in Wasser leicht, in Alkohol unlöslich sind. Ich verwandte nun die geringe Menge der Säure, die ich bei einer Reihe von Oxydationen erhalten hatte, zur Darstellung des Kalksalzes. Die Säure wurde solange mit in Wasser aufgeschlämmtem kohlensaurem Kalk unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbad digerirt, bis die Flüssigkeit neutral geworden war. Aus dem Filtrat wurde dann das Kalksalz durch Alkohol in gelblichen Flocken ausgefällt, abfiltrirt und ausgewaschen.

Der Calciumgehalt wurde, nachdem das Salz bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet war, durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt. Derselbe war jedoch sehr verschieden bei den Salzen, die bei verschiedenen Oxydationen erhalten worden waren.

0,1228 gr Kalksalz lieferten 0,0898 gr $CaSO_4$
entsprechend 0,02641 gr Ca = 21,5% Ca

0,2127 gr Kalksalz lieferten 0,1073 gr $CaSO_4$
entsprechend 0,03156 gr Ca = 14,84% Ca

0,1592 gr Kalksalz lieferten 0,0735 gr $CaSO_4$
entsprechend 0,02161 gr Ca = 15,4% Ca

Der Calciumgehalt der von *Gorup* analysirten Salze schwankt zwischen 16,51 und 16,90% und *Gorup* gibt für die Verbindung die Formel $C_{12}H_{10}O_{14}Ca_2$. Ich denke mir die Verbindung in nebenstehender Weise constituirt. Diese Verbindung verlangt 17,09% Ca. Da meine Resultate bezüglich des Calciumgehaltes sowohl unter sich, als auch von den Angaben *Gorup's* abweichen und besonders da die Menge der entstandenen Säure so gering ist, dass ich immer ziemlich grosse Mengen Mannit oxydiren musste, um nur die für eine Calciumbestimmung hinreichende Menge Säure zur Darstellung des Kalksalzes zu erhalten, so gab ich die weitere Untersuchung der Säure auf. Aus dem Filtrat vom Bleiniederschlag wurde dann das überschüssig zugesetzte basisch essigsaure Blei durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und dann abfiltrirt.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHO \\ COO>Ca \end{array}$$

Beim Eindampfen des Filtrates entwickelte sich ein starker Geruch nach Methylensulfid und zugleich schied sich ein flockiger Körper ab, dessen Menge jedoch zu keiner Analyse ausreichte. Das Methylensulfid kann entstanden sein durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd, der wahrscheinlich bei der Oxydation sich gebildet hatte.

Beim weiteren Eindampfen wurde die Flüssigkeit gelblich und syrupförmig und verhielt sich in ihren Reaktionen genau wie eine Traubenzuckerlösung.

Aus der Fehling'schen Lösung wurde durch den Syrup reichlich Kupferoxydul abgeschieden, besonders beim Erwärmen. Aus basisch salpetersaurem Wismuth, das mit

kohlensaurem Natron versetzt war, wurde beim Erhitzen metallisches Wismuth abgeschieden.

Mit salpetersaurem Silber entstand ein weisser Niederschlag, der sich beim Erwärmen unter Abscheidung von metallischem Silber schwärzte.

Beim Erhitzen mit Kalilauge entstand ein brauner Niederschlag. In Quecksilberjodid, das in Jodkalium gelöst und mit Kaliumhydroxyd versetzt war, entstand sofort eine Bräunung; bei hoher Temperatur schied sich reichlich Quecksilber ab. Um mich zu überzeugen, dass diese heftige Reduktion nicht von der ebenfalls vorhandenen Ameisensäure herrühre, machte ich denselben Versuch mit ameisensaurem Natron, wobei aber keine Reduktion stattfand. Quecksilbercyanid, in Kalilauge gelöst, wird durch den Syrup ebenfalls reducirt. Indigosolution, mit kohlensaurem Natron versetzt, wurde beim Kochen entfärbt. Nach dem Erkalten färbte sich die Lösung wieder langsam blau. Ausserdem wurde noch die *Pettenkofer*'sche Gallenreaktion und die Pikrinsäurereaktion mit Erfolg ausgeführt, die beide zum Nachweis der Dextrose dienen. Der Mannit selbst wurde bei der Prüfung dextrosefrei gefunden.

Bei der Untersuchung der Lösung auf ihr optisches Verhalten mit dem *Wild*'schen Polaristrobometer konnte keine Drehung bemerkt werden; ausserdem gelang es nicht, bei mehrfachen Versuchen durch Versetzen mit Hefe eine Gährung herbeizuführen. Nach den angestellten Versuchen war zu vermuthen, dass bei der Oxydation ein nicht gährungsfähiger, optisch inactiver Zucker entstanden war.

Zur Abscheidung desselben wurde mit basisch essigsaurem Blei und Ammoniak gefällt. Es entstand ein weisser flockiger Niederschlag. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wurde derselbe durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelbleiniederschlag reagirte zu meinem

Erstaunen sauer und wurde dann auf dem Wasserbad eingedampft, wobei es sich gelblich färbte.

Ich stellte nun zunächst das Kalksalz dar, indem ich das saure Filtrat unter schwachem Erwärmen mit kohlensaurem Kalk bis zur neutralen Reaktion digerirte. Auffallenderweise wurde die neutrale Flüssigkeit beim Eindampfen wieder schwach sauer. Erst nach 2- oder 3maliger Neutralisation mit kohlensaurem Kalk gelang es, die Flüssigkeit auch beim Eindampfen neutral zu erhalten. In Alkohol ist das Kalksalz unlöslich. Diese Eigenschaft benutzte ich, um die Säure in Form ihres Kalksalzes von dem, wie ich nach den Reaktionen vermutete, ausserdem entstandenen Zucker zu trennen. Die mit kohlensaurem Kalk neutralysirte Flüssigkeit wurde bis zu einem dicken Syrup eingedampft und dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Die trockne Masse wurde dann mehrmals mit Alkohol unter schwachem Erwärmen behandelt. Es blieb ein syrupförmiger Körper zurück, der sich zu langen Fäden ziehen liess. Nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure wurde derselbe analysirt.

0,4178 gr Kalksalz nahmen beim Trocknen bei 100° bis zu constantem Gewicht um 0,0433 gr = 10,36% der angewandten Menge ab. Bei höherer Temperatur blähte sich das Salz unter Zersetzung auf. Der Calciumgehalt wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt.

0,4178 gr Kalksalz gaben 0,1567 gr $CaSO_4$, d. i. 0,0461 gr Ca = 11,03% Ca; auf das wasserfreie Salz berechnet, beträgt der Calciumgehalt 12,30%.

Bei der Verbrennung des über Schwefelsäure getrockneten Kalksalzes lieferten

0,3816 gr Substanz 0,1759 gr H_2O, d. i. 0,01954 gr H = 5,12% H

0,3873 gr CO_2, d. i. 0,1056 gr C = 27,67% C.

Die Analyse einer andern Portion des Kalksalzes, welche nach halbjährigem Stehen über SO_4H_2 im Vacuum

ihren Wassergehalt bis auf 4,7% abgegeben hatte, ergab folgende Resultate:

0,2877 gr bei 110° getrockneten Kalksalzes ergaben
0,1315 gr $CaSO_4$ = 0,0386 gr Ca = 13,44%
0,3456 gr Kalksalz gaben
0,1497 gr Wasser, d. i. 0,01663 gr H = 4,81%
0,3736 gr Kohlensäure d. i. 0,1019 gr H = 29,48%

Die Analyse des in Alkohol gelösten Teiles, den ich zuerst für Zucker hielt, ergab, dass es nichts anderes als eine ganz geringe Menge des Kalksalzes war. 0,2572 gr wasserfreie Substanz lieferten 0,1182 gr $CaSO_4$ 0,0347 gr Ca = 13,51%, was mit dem bei der vorhergehenden Analyse gefundenen Calciumgehalt 13,44% nahezu übereinstimmt. Es geht daraus hervor, dass bei der Oxydation kein Zucker entsteht, sondern dass die durch basisch essigsaures Blei und Ammoniak gefällte Säure alle Reaktionen des Traubenzuckers gibt und ich glaubte zunächst, dass diese Verbindung ähnlich wie Glyoxylsäure zugleich Aldehyd und Säure und zwar nach den oben angegebenen Analysen der Halbaldehyd der Weinsäure sei. Die freie Säure sowie ihr Kalksalz geben alle oben erwähnten Dextrosereaktionen.

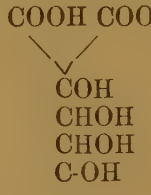
Eine ähnliche Säure will *Rénard* (Annales de chimie et de physique 5. Serie B. 17 S. 316) bei der Oxydation des Mannits durch Elektrolyse neben Trioxymethylen und Ameisensäure erhalten haben. Der Calciumgehalt des Kalksalzes dieser Säure beträgt nach *Rénard* 14,5%. Die Säure wird nur durch basisch essigsaures Blei und Ammoniak gefällt und reducirt salpetersaures Silber.

Bei einer Verbrennung des Kalksalzes erhielt *Rénard* folgende Resultate.

	Die Verbindung $C_6H_6CaO_8 + 2H_2O$ verlangt
C = 25,2%	C = 25,53%
H = 3,9%	H = 3,55%
Ca = 14,5%	Ca = 14,19%

Die Formel der Säure wäre also $C_6H_8O_8$ und *Rénard* sagt, es sei der Aldehyd der Zuckersäure, da sich diese Verbindung von der Zuckersäure nur um H_2 unterscheide.

Diese Behauptung *Rénard's* ist jedenfalls eine irrige, da der Halbaldehyd der Zuckersäure sich von der letzteren doch um 1O und der vollständige Aldehyd um 2O unterscheidet. Wenn die Verbindung *Rénard's* eine zweibasische Säure und zugleich ein Aldehyd sein soll, müsste sie etwa in der Weise



constituirt sein, was jedoch mit der Constitution des Mannits unvereinbar ist. Die Säure *Rénards* wäre vielmehr der Aldehyd der dreibasischen Säure, welche *Pabst* dargestellt haben will, deren Nichtexistenz jedoch nachgewiesen wurde.

Ausserdem gibt *Rénard* an, einen nicht gährungsfähigen Zucker erhalten zu haben.

Der Versuch, den vermeintlichen Halbaldehyd der Weinsäure in diese überzuführen, gelang mir nicht. Durch Zusatz von Silberoxyd wird die Säure allmählich neutralisirt, beim Erwärmen auf dem Wasserbad trat eine schwache, wahrscheinlich von Kohlensäure herrührende Gasentwicklung auf und die Flüssigkeit reagirte dann wieder sauer. Das Filtrat vom Silberoxyd schwärzte sich sofort beim Erwärmen, langsam bei ruhigem Stehen. Erst nach längerer Einwirkung von Silberoxyd blieb die Flüssigkeit auch beim Erwärmen klar; es fand also dann keine Reduktion mehr statt. Beim Eindampfen des Filtrates blieb kein Rückstand. Ebenso konnte in dem Gemisch, bestehend aus Silberoxyd und reducirtem Silber keine organische Säure nachgewiesen

werden. Die Verbindung wird demnach durch Silberoxyd vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydirt.

Analog der Bildung der Glykolsäure und Oxalsäure aus dem Calciumsalz der Glyoxylsäure beim Kochen mit Kalkwasser, wobei zuerst das basische Salz der Glyoxylsäure entsteht, wurde nun die bei der Oxydation von Mannit erhaltene Säure in Weinsäure und Erythritsäure überzuführen versucht.

Die Reaktion müsste nach folgender Gleichung

$$2(C_8H_{14}O_{12}Ca) + Ca(OH)_2 = 2(C_4H_4O_6Ca) + C_8H_{14}O_{10}Ca + 4H_2O$$

verlaufen.

Zu diesem Zwecke wurde die wässrige Lösung des Kalksalzes mit Kalkwasser versetzt und erwärmt, wobei ein kleiner gelblicher flockiger Niederschlag entstand, der aber, wie die Analyse ergab, nicht weinsaurer Kalk, sondern das basische Salz der Säure war, welche, wie aus der weiteren Untersuchung mit Sicherheit hervorging, Erythritsäure ist, die sich von der zuerst angenommenen Aldehydsäure nur um H_2 unterscheidet.

Für neutralen erythritsauren Kalk $(C_4H_7O_5)_2Ca + 2H_2O$ berechnet sich

Ca	= 11,56%	gefunden	11,03%
C	= 27,74%	„	27,67%
H	= 5,20%	„	5,12%

0,0224 gr des bei 120° getrockneten Salzes, erhalten aus dem neutralen Kalksalz durch Zusatz von Kalkwasser, gaben 0,0178 gr $CaSO_4$ = 0,005235 gr Ca = 23,32% Ca.

Die Verbindung $\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CHO \\ COO \end{matrix}\!>\!Ca$ verlangt 22,98%.

Bei einem andern Versuch wurde die wässrige Lösung des Kalksalzes 2 Stunden lang mit Kalkmilch gekocht und dann abfiltrirt. Der Rückstand löst sich vollkommen in

Essigsäure auf, ein Beweis, dass keine Weinsäure entstanden war.

In das Filtrat wurde zur Abscheidung des gelösten Kalkes Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat vom entstandenen kohlensauren Kalk eingedampft. Die Analyse des Rückstandes ergab, dass er das neutrale Kalksalz der Erythritsäure war.

0,1721 gr bei 100° getrockneten Salzes ergaben
0,0787 gr $CaSO_4$ d. i. 0,02315 gr Ca = 13,4% Ca.

Für $(CH_2OH\ CHOH\ CHOH\ COO)_2$ Ca berechnet sich 13,07%.

Die Erythritsäure bildet demnach zweierlei Salze. Bei den neutralen, welche durch Behandeln der freien Säure mit den kohlensauren Salzen der Metalle entstehen, ist nur der Wasserstoff des Carboxyls ersetzt; während aus den neutralen Salzen oder aus der freien Säure durch Zusatz von Metallhydroxyden basische Salze entstehen, bei welchen ausser dem Carboxylwasserstoff noch ein Wasserstoffatom des benachbarten Hydroxyls durch Metall ersetzt ist. Analoge Salze bildet die Gluconsäure und Laktonsäure.

Das basische Baryumsalz, ein voluminöser gelblicher Niederschlag, wurde durch Zusatz von Barytwasser zur freien Säure erhalten.

0,0629 gr des bei 130° getrockneten Salzes gaben
0,0545 gr $BaSO_4$ 0,03204 gr Ba = 50,93% Ba,
0,3686 gr Salz gaben
0,1716 gr CO_2, d. i. 0,0468 gr C = 12,69% C,
0,0785 gr H_2O, d. i. 0,008722 gr H = 2,36% H.

Die Verbindung CH_2OH verlangt 50,55% Ba,
" " CHOH " 13,29% C,
" " $\begin{matrix}CHO\\COO\end{matrix}>Ba$ " 2,21% H.
" "

angenommen, dass der Rückstand aus kohlensaurem Baryt besteht.

Das durch Fällen der freien Säure mit alkoholischer Barytlösung erhaltene Salz ergab bei der Analyse dieselben Resultate.

0,1903 gr des Salzes nahmen beim Trocknen bis 130° um 0,0235 gr ab und gaben 0,1440 gr $BaSO_4$ = 0,08461 gr Ba. Auf das wasserhalt. Salz bezogen 44,46% Ba; berechnet 44,62%, „ „ wasserfreie „ „ 50,72% „ „ 50,55%.

Der direkt durch Trocknen bis 130° bestimmte Wassergehalt beträgt 12,35%, für 2 Molekule Krystallwasser berechnet sich 11,72%.

Die Zusammensetzung des krystallwasserhaltigen basischen erythritsauren Baryums lässt sich durch 2 Formeln ausdrücken.

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CHO \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ba + 2H_2O \text{ oder } \begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ COOBaOH \end{matrix} + H_2O.$$

Für die letztere Formel spricht die Thatsache, dass, während die neutralen Salze ihr Krystallwasser schon bei 100° vollständig abgeben, die basischen Salze erst bei 130° vollständig wasserfrei werden.

Ich oxydirte nun Erythrit mit Salpetersäure, um die so erhaltene Erythritsäure mit der aus Mannit erhaltenen zu vergleichen. Diese Darstellungsweise der Erythritsäure wurde zuerst von *Lamparter* ausgeführt. (Annalen 134, 260.) Der Erythrit wurde in wenig Wasser gelöst und dann rauchende Salpetersäure zugegossen. Auf 10 gr Erythrit wurden 20 gr Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,5 angewandt. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt die Salpetersäure nicht ein, bei 85° beginnt eine heftige Reaktion unter Entwicklung von Kohlensäure und braunen Dämpfen und die Temperatur steigt, ohne dass weiter erwärmt wurde, bis auf 93°. Beim Eindampfen färbte sich die Flüssigkeit gelblich und aus der concentrirten Lösung schieden sich Oxalsäurekrystalle

ab. Die neben Erythritsäure entstehende Oxalsäuremenge ist um so grösser, je langsamer die Reaktion verläuft. Die Trennung der Erythritsäure von der Oxalsäure lässt sich leicht ausführen, da die neutralen Salze der Erythritsäure mit Ausnahme des Blei-, Quecksilber- und Silbersalzes in in Wasser leicht löslich sind.

Die Erythritsäure krystallisirt nicht, sondern beim Eindampfen bleibt ein gelber Syrup zurück, der sich wie die erythritsauren Salze zu feinen Fäden ausziehen lässt.

Die so dargestellte Erythritsäure verhält sich in ihren Reaktionen genau wie die bei der Oxydation von Mannit mit übermangansaurem Kalium erhaltene.

Beim Versetzen der freien Säure mit salpetersaurem Silber entsteht ein weisser Niederschlag, der sich nur langsam schwärzt. Wenn man dagegen ein Salz der Erythritsäure, z. B. das Ammoniak- oder Kalksalz mit salpetersaurem Silber versetzt, so entsteht sofort eine starke Reduktion unter Abscheidung von metallischem Silber.

Fehling'sche Lösung wird ebenfalls stark reducirt. Aus Quecksilberjodid, das in Jodhalium gelöst und mit Kalilauge versetzt war, wird schon in der Kälte reichlich metallisches Quecksilber abgeschieden.

Bei der Darstellung der neutralen Salze der Erythritsäure aus der freien Säure und den kohlensauren Salzen der Metalle gelang es erst nach mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasserbad, die Säure zu neutralisiren. Dieselbe Beobachtung wurde auch früher gemacht bei dem Neutralisiren der aus Mannit erhaltenen. Es lässt sich darnach vermuten, dass zuerst nur ein Teil des Körpers als Säure vorhanden ist; während der andere Teil, als Lakton vorhanden, erst durch längeres Erhitzen in wässeriger Lösung mit den kohlensauren Salzen in Säure übergeht.

0,4290 gr des lufttrockenen erythritsauren Kalksalzes nahmen beim Trocknen bis 95° um 0,0460 gr ab = 10,72%

und gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1762 gr $CaSO_4$ = 0,05182 gr Ca

auf das wasserhaltige Salz berechnet

12,08% Ca $C_8H_{14}O_{10}$ Ca + 2 H_2O verlangt 11,56%,

auf das wasserfreie Salz berechnet

13,53% Ca $C_8H_{14}O_{10}$ Ca verlangt 12,90%,

für 2 Molekule Krystallwasser berechnet sich

10,40; gefunden 10,72%.

0,3642 gr lufttrockenes Salz lieferten

0,3783 gr CO_2, d. i. 0,10317 gr C = 28,32% C,
0,1600 gr H_2O, d. i. 0,0177 gr H = 4,88% H,
$(C_4H_7O_5)_2$ Ca + 2 H_2O verlangt 27,74% C,
5,20% H.

0,6520 gr lufttrocknes neutrales erythritsaures Baryumsalz nahmen beim Trocknen bis 100° um 0,0490 gr ab = 7,52% und lieferten 0,3538 gr Ba SO_4, d. i. 0,208028 gr Ba = 34,49% Ba; $(CH_2OH\ CHOH\ CHOH\ COO)_2$ Ba verlangt 33,66% Ba,

für 2 Moleküle Krystallwasser berechnet sich

8,12%; gefunden 7,52%.

0,5112 gr lufttrocknes Salz ergaben

0,1610 gr H_2O, d. i. 0,017888 gr H = 3,49% H,
berechnet 4,06% H,

0,3661 gr CO_2, d. i. 0,099845 gr C = 19,53% C,
berechnet 18,96% C (Ba CO_3 im Rückstande).

0,3699 gr lufttrocknes basisches erythritsaures Baryum, erhalten aus dem neutralen Baryumsalz durch Zusatz von alkoholischer Barytlösung, ergaben

0,2800 gr Ba SO_4 d. i. 0,16463 gr Ba = 44,50% Ba,
0,0859 gr H_2O, d. i. 0,009544 gr H = 2,56% H,
0,1658 gr CO_2, d. i. 0,045218 gr C = 12,23% C,

für $\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CHO \\ COO \end{matrix}>Ba$ + 2 H_2O (Ba CO_3 im Rückstand) berechnet sich Ba = 44,62%, C = 11,72%, H = 3,25%.

Durch diese Untersuchungen glaube ich mit Sicherheit nachgewiesen zu haben, dass die durch Oxydation von Mannit erhaltene, durch basisch essigsaures Blei und Ammoniak gefällte Säure vollkommen mit der Erythritsäure aus Erythrit übereinstimmt,

Bei der Oxydation von Mannit mit übermangansaurem Kalium in alkalischer Lösung entsteht also Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure, Weinsäure und Erythritsäure.

Es findet demnach bei der Oxydation zunächst eine Spaltung des Mannitmoleküls statt; der eine Teil wird zu Oxalsäure oxydirt; während der andere Teil in Erythritsäure übergeht, und zwar findet die Oxydation jedenfalls an der Spaltungsstelle statt. Die Erythritsäure selbst wird aber zum grössten Teil weiter zu Weinsäure, Oxalsäure, Ameisensäure etc. oxydirt, da die Menge der bei verschiedenen Oxydationen erhaltenen Erythritsäure im Verhältniss zum oxydirten Mannit eine sehr kleine ist.

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ CHOH \\ \hline CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ OH_2OH \end{array}$$

— x —

Ueber Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kalium in sauerer Lösung.

Um zu constatieren, ob die Oxydation von Mannit mit übermangansaurem Kalium in saurer Lösung ebenso verläuft wie in alkalischer, wurde folgender Versuch gemacht.

40 gr Mannit wurden in 1 Liter Wasser gelöst und als Oxydationsflüssigkeit eine Lösung von 120 gr übermangansaurem Kalium in 3 Liter Wasser benutzt, wozu noch 180 gr concentrirter Schwefelsäure gesetzt wurden. Die Oxydationsflüssigkeit wurde zur Mannitlösung immer in kleinen Portionen zugegossen. Bei der ersten Portion trat die Reaktion erst nach einiger Zeit ein und es schied sich hiebei ein brauner Körper ab, jedenfalls eine Mangansauerstoffverbindung, welche beim Umrühren wieder verschwand, und die Flüssigkeit war dann vollkommen farblos. Neue Portionen wurden immer erst dann wieder zugesetzt, wenn die Flüssigkeit ganz klar war.

Zum Nachweis der bei der Oxydation entstehenden Kohlensäure wurde das Gas aus dem Oxydationsgefäss durch Barytwasser geleitet, das sich sofort trübte.

Ich prüfte zunächst auf flüchtige Säuren.

200 ccm der sauren Flüssigkeit wurden unter Erneuerung des verdampften Wassers destillirt. Zur Prüfung auf Ameisensäure wurde das Destillat mit überschüssigem Bleioxyd längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und dann abfiltrirt und abgedampft. Hiebei schied sich ameisensaures Blei in feinen Schüppchen ab.

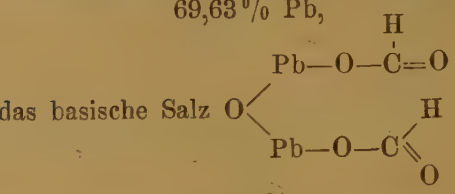
0,8692 gr des Bleisalzes lieferten

0,9856 gr $PbSO_4$ = 77,39% Pb.

Für neutrales ameisensaures Blei berechnet sich

69,63 % Pb,

für das basische Salz



79,53%.

Das erhaltene Bleisalz ist demnach ein Gemisch des neutralen und basischen Salzes.

Um aus diesem das neutrale ameisensaure Blei zu erhalten, wurde dasselbe mit dem sauren Destillat erhitzt und das Filtrat auf dem Wasserbad eingedampft.

0,6535 gr Salz lieferten

0,6660 gr Pb SO_4 = 0,4545 gr Pb = 69,54%,

berechnet 69,63%.

Essigsäure war nicht entstanden, wie die Untersuchung ergab, welche in derselben Weise, wie früher beschrieben, ausgeführt wurde.

Nachdem das Mangan durch kohlensaures Natron ausgefällt war, wurde sowohl der hiebei entstandene Niederschlag als auch das, nach dem Ausfällen der Schwefelsäure durch essigsauren Baryt in essigsaurer Lösung erhaltene Filtrat auf Weinsäure und Oxalsäure geprüft.

Von beiden konnte jedoch keine Spur nachgewiesen werden. Der durch basisch-essigsaures Blei und Ammoniak erhaltene Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und die so erhaltene Säure verhielt sich in ihren Reaktionen genau wie Erythritsäure.

Es geht daraus hervor, dass die bei der Oxydation von Mannit mit übermangansaurem Kalium in saurer Lösung entstehenden Produkte, Oxalsäure und Weinsäure ausgenommen, identisch sind mit denen bei der Oxydation von Mannit in alkalischer Lösung.

Trockene Destillation von essigsaurem Silber.

Zu den ersten Untersuchungen über trockene Destillation fettsaurer Salze gehören die im Jahre 1809 von *Chenevix* (*Gilbert's* Annalen, Band 32) ausgeführten. Derselbe erhielt bei der Zersetzung von essigsauren Salzen Essigsäure, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffe und Aceton, welche Verbindung von *Derosne* zuerst éther pyroacétique genannt wurde, was *Gilbert* mit Essig-Spiritus durch's Feuer übersetzte. Nach *Chenevix* ist die Menge des entstehenden Acetons um so grösser und die Essigsäuremenge um so kleiner, je grösser die Affinität des Metalls des zersetzten essigsauren Salzes zu Sauerstoff ist. Von allen untersuchten essigsauren Salzen liefert das Silbersalz die grösste Essigsäuremenge, aber keine Spur von Aceton; ausserdem entsteht hiebei nach *Chenevix* noch Kohlensäure und ein Kohlenwasserstoff. Der Rückstand ist ein Gemisch von Silber und Kohle.

Während nun später die trockene Destillation von fettsauren Salzen der stark basischen Metalle genauer untersucht wurde, sind die Angaben *Chenevix's* die einzigen über Zersetzung von essigsaurem Silber.

Es war nun von Interesse, zu wissen, nach welcher Gleichung die Zersetzung des essigsauren Silbers vor sich gehe und welcher Kohlenwasserstoff entstehe. Man konnte vermuthen, dass die Reaktion möglicher Weise nach folgender Gleichung verlaufe

$$4\,(CH_3COO\,Ag) = 2\,CH_3COOH + C_2H_4 + 2\,CO_2 + Ag_4.$$

Bei der trockenen Destillation der homologen Silbersalze wären dann die höheren Glieder der Aethylenreihe zu erwarten.

Der Apparat, der mir zur Zersetzung des essigsauren Silbers diente, bestand aus einer tubulierten Retorte, an welcher sich eine tubulierte Vorlage befand; auf diese folgten die Absorptionsapparate. Bei dem ersten Versuch wurde die Retorte im Paraffinbad erhitzt. Bei 210° zeigte sich im Halse der Retorte ein Flüssigkeitsbeschlag; dann bildeten sich kleine Oeltröpfchen. Bei 220° färbte sich das essigsaure Silber gelblich braun. Durch die bei 240° eingetretene Entzündung des Paraffins wurde der Versuch in unliebsamer Weise unterbrochen. Ich wandte deshalb bei allen folgenden Zersetzungen ein Sandbad an.

Die Angabe *Chenevix's*, dass bei der trockenen Destillation von essigsaurem Silber sich Essigsäure und Kohlensäure bildet, kann ich bestätigen. Letztere wurde durch Barytwasser absorbirt. Die in der Vorlage angesammelte Essigsäure erstarrte in einer Kältemischung und schmolz beim Erwärmen bei 10°, war also nahezu wasserfrei.

Um mich zu überzeugen, ob neben der Essigsäure nicht noch andere Säuren entstanden seien, fällte ich fraktionirt mit kohlensaurem Silber. Bei der Analyse der verschiedenen Fraktionen erhielt ich folgende Resultate.

1. Fraktion 0,4218 gr Silbersalz gaben 0,2713 gr Ag = 64,32%
2. „ 0,2210 „ „ „ 0,1422 „ „ = 64,34%
4. „ 0,9422 „ „ „ 0,6064 „ „ = 64,36%
5. „ 0,4724 „ „ „ 0,3040 „ „ = 64,35%

Für essigsaures Silber berechnet sich 64,67% Ag.

Es ergibt sich hieraus, dass neben Essigsäure keine andere Säure entsteht.

Der wichtigste Teil der Untersuchung bestand nun in der Auffindung des brennbaren Gases. Zur Absorption desselben wurde das Gas aus dem Zersetzungsapparat durch

2 mit rauchender Schwefelsäure gefüllte Kugelapparate geleitet, die Schwefelsäure dann mit Wasser verdünnt, ein kleiner Teil abdestillirt und das Destillat auf Alkohol mittelst der Jodoformreaktion geprüft; jedoch ohne Erfolg.

Bei mehreren Versuchen wurde das Gas durch Brom geleitet; aber auch durch dieses fand keine Absorption statt. Es war demnach auch kein ungesättigter Kohlenwasserstoff entstanden.

Zur Prüfung auf gesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlenoxydgas wurde das Gas aus dem Zersetzungsapparat, nach Entfernung der Kohlensäure, in einen Gasometer geleitet.

Entzündungsversuche des angesammelten Gases jedoch gelangen nicht.

Um mit absoluter Sicherheit die Angaben *Chenevix's*, dass bei der trockenen Destillation von essigsaurem Silber ein brennbares Gas entsteht, widerlegt zu haben, wurde bei einem andern Versuch das Gas, nach Entfernung der Kohlensäure, durch ein mit glühendem Kupferoxyd gefülltes Verbrennungsrohr geleitet.

Bei der Zersetzung von 15 gr essigsaurem Silber hatten die am Verbrennungsrohr befindlichen Absorptionsapparate für Wasser um 0,0110 gr = 0,001 gr H und die Natronkalkröhren um 0,0170 gr CO_2, d. i. 0,0046 gr C zugenommen.

Diese Gewichtszunahmen sind so gering, dass sie jedenfalls nur von Versuchsfehlern herrühren. Nach den gemachten Erfahrungen lag die Annahme nahe, dass die Zersetzung nach folgender Gleichung verläuft.

$$4\ (CH_3COO\ Ag) = 3\ (CH_3COOH) + CO_2 + C + Ag_4.$$

Der Apparat, der zur genauen Bestimmung der Essigsäure und Kohlensäure diente, bestand aus einer tubulierten Retorte mit gleichfalls tubulierter Vorlage, welche von aussen abgekühlt wurde. In derselben sammelte sich die grösste

Menge der Essigsäure an. Damit keine Essigsäuredämpfe in die zur Absorption der Kohlensäure bestimmten Natronkalkröhren mitgerissen werden, wurden 2 Uförmige, mit Bimssteinstücken gefüllte Röhren eingeschaltet. Die Bimssteinstücke wurden mit destillirtem Wasser befeuchtet. Auf diese folgte ein Schwefelsäurerohr zur Absorption der Wasserdämpfe und dann 3 Natronkalkröhren. Nachdem die Zersetzung beendigt war, wurden die mit Bimssteinstücken gefüllten Röhren erwärmt, um die in dem Wasser absorbirte Kohlensäure auszutreiben, und zugleich ein getrockneter und von Kohlensäure gereinigter Luftstrom durch den Apparat geleitet.

Die entstandene Essigsäure, welche ich mit destillirtem Wasser bis zu 500 ccm verdünnte, bestimmte ich titrimetrisch mit einer Kalilauge, deren Reduktionscoefficient auf Normallösung 0,2053 war.

Zur Neutralisation von 50 ccm Essigsäure wurden 17 ccm der Kalilauge verbraucht.

Die Menge des Rückstandes, welche aus der Retorte entfernt werden konnte, betrug 5,2924 gr. 0,9945 gr hievon nahmen beim Glühen um 0,0235 gr ab; daraus berechnet sich für die Gesammtmenge des Rückstandes 0,1250 gr Kohle.

Angewandtes Silberacetat	8,2110 gr,		
Gefundene Essigsäure in gr	2,0940,		
auf 4 Mol. Acetat treffen		2,84	Mol. Essigs.;
Gefundene Kohlensäure in gr	0,5631,		
auf 4 Mol. Acetat treffen		1,0409	Mol. CO_2;
Gefundener Kohlenstoff in gr	0,1250,		
auf 4 Mol. Acetat treffen		0,847	Atom C;
Menge des berechneten Silbers	5,3100,		
Summa	8,0921,		
angewandt	8,2110;		
Differenz	0,1189.		

8,2110 gr Silberacetat	enthalten	1,1796 gr C,
2,0940 gr Essigsäure	„	0,8376 gr C,
0,5631 gr Kohlensäure	„	0,1535 gr C,
Kohle im Rückstand		0,1250 gr C,
		1,1161,
	berechnet	1,1796;
	Differenz	0,0635.

Die bei der trocknen Destillation von essigsaurem Silber entstehenden flüchtigen Produkte sind demnach nur Essigsäure und Kohlensäure. Der Rückstand besteht aus Kohle und metallischem Silber und der Vorgang verläuft in der Weise, dass ein Silberacetatmolekül gespalten wird und die 3 Wasserstoffatome der Methylgruppe an die Stelle der Silberatome in 3 andern Silberacetatmolekülen treten; während metallisches Silber abgeschieden wird.

$$4\,(CH_3COO\,Ag) = 3\,CH_3COOH + CO_2 + Ag_4 + C.$$